



中华人民共和国国家标准

GB/T 24101—2018
代替 GB/T 24101—2009

染料产品中 4-氨基偶氮苯的限量及测定

Limit and determination of 4-aminoazobenzene in dye products

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施



国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 24101—2009《染料产品中 4-氨基偶氮苯的限量及测定》，与 GB/T 24101—2009 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

——增加了 4-氨基偶氮苯测定的高效液相色谱法(见 4.2)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国染料标准化技术委员会(SAC/TC 134)归口。

本标准起草单位：江苏亚邦染料股份有限公司、深圳市标色染料科技有限公司、中国化工经济技术发展中心、沈阳化工研究院有限公司、国家染料质量监督检验中心。

本标准主要起草人：蒲爱军、刘丽、梁沛基、薛岩、杨燕玲、胡彦冰、周帅天、刘梅。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 24101—2009。

染料产品中 4-氨基偶氮苯的限量及测定

警示——使用本标准的人员应有实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了染料产品中 4-氨基偶氮苯(见附录 A)的限量要求及测定方法。

本标准适用于对商品染料、染料制品、染料中间体和纺织印染助剂中 4-氨基偶氮苯的限量及测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 要求

染料产品中 4-氨基偶氮苯(见附录 A)的含量应 ≤ 150 mg/kg,其中染料制品中的液状染料、涂料色浆的 4-氨基偶氮苯的限量应按其固含量进行折算。

4 试验方法

4.1 气相色谱-质谱法(仲裁法)

4.1.1 原理

染料样品在弱碱性介质中用连二亚硫酸钠还原裂解,通过控制裂解温度与裂解时间使 4-氨基偶氮苯的偶氮键不断裂;用溶剂萃取裂解溶液中的 4-氨基偶氮苯,浓缩后,用气相色谱-质谱联用仪进行检测,特征离子外标法定量。

4.1.2 测定方法

4.1.2.1 一般规定

除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 修约值比较法进行。

4.1.2.2 试剂和溶液

4.1.2.2.1 氯化钠。

4.1.2.2.2 氢氧化钠溶液:20 g/L。

4.1.2.2.3 丙酮。

4.1.2.2.4 连二亚硫酸钠(保险粉)。

4.1.2.2.5 无水亚硫酸钠。

4.1.2.2.6 无水硫酸钠。

4.1.2.2.7 无水乙醚:因长时间放置易产生过氧化物,使用时应净化。取 500 mL 乙醚,加入 100 mL 硫酸亚铁溶液(50 g/L 水溶液)振摇,弃去水层,于全玻璃装置中重蒸馏,收集 33.5 °C~34.5 °C 馏分。

4.1.2.2.8 乙酸乙酯。

4.1.2.2.9 甲醇:色谱纯。

4.1.2.2.10 4-氨基偶氮苯标准品:含量(质量分数)≥98%。

4.1.2.2.11 标准贮备溶液:称取适量 4-氨基偶氮苯标准品,用甲醇溶解并配制成约 1.0 mg/mL 的标准贮备溶液。标准贮备溶液密封并保存于 0 °C~4 °C 冰箱中,有效期 6 个月。

4.1.2.2.12 标准工作溶液:根据需要用甲醇稀释标准储备溶液成适当浓度的标准工作溶液。标准工作溶液密封并保存于 0 °C~4 °C 冰箱中,有效期 1 个月。

4.1.2.3 仪器和设备

4.1.2.3.1 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。

4.1.2.3.2 色谱柱:50%苯基-甲基聚硅氧烷固定相的毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm 或相当者。

4.1.2.3.3 微量注射器或自动进样器:10 μL。

4.1.2.3.4 提取器:由硬质玻璃制成,管状,具有磨口和瓶塞,50 mL。

4.1.2.3.5 磨口具塞离心管:10 mL 或 25 mL。

4.1.2.3.6 离心机:4 000 r/min。

4.1.2.4 样品前处理

准确称取 0.1 g 样品(液体样品取 1 mL),精确至 0.000 1 g,于提取器中加入 7 g 氯化钠,再加入 9 mL 氢氧化钠溶液,充分浸润溶解(如果样品不易溶解,可加入 5 mL 丙酮),摇匀后加入 0.2 g 保险粉,充分震荡,溶解。于(40±2)°C 水浴中保温 30 min,间歇摇动提取器,使样品裂解。冷却至室温。用无水乙醚分 3 次萃取,每次 10 mL(若萃取时难于分层、分离,可将溶液转移至磨口具塞离心管进行离心),萃液收集到 50 mL 烧杯中,加入约 0.5 mL 乙酸乙酯,加入约 0.5 g 无水亚硫酸钠(抗氧化剂)和无水硫酸钠(干燥剂)于红外灯下加热,使乙醚溶液温和均匀沸腾,所剩溶液略少于 1 mL 时转移到有刻度的小样品瓶中,用乙酸乙酯定容 1.0 mL。标样同样条件下处理后测定回收率。

4.1.2.5 气相色谱-质谱分析条件

由于测试结果取决于所使用的仪器,因此不可能给出色谱分析的普遍参数。采用下列参数(见表 1)已被证明对测试是合适的。

表 1 气相色谱-质谱分析条件

控制参数	操作条件
载气	氦气(99.999%)
载气流量/(mL/min)	1.0
进样口温度/°C	300
离子源温度/°C	230
传输线温度/°C	280

表 1 (续)

控制参数	操作条件
进样方式	无分流进样
离子化方式	EI
进样量/ μL	1.0
柱温程序	初始温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 150 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0 min, 再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 260 $^{\circ}\text{C}$, 保持 0 min, 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min

4.1.2.6 测定

根据试样中被测物含量的情况, 选取浓度相近的标准工作溶液进行测定。按上述色谱分析条件分别取试样溶液和标准工作溶液进样测定, 采用外标法定量。所得 4-氨基偶氮苯标样的气相色谱-质谱总离子流图参见附录 B 中图 B.1。

4.1.2.7 结果计算

4-氨基偶氮苯含量以质量分数 w_1 计, 数值用毫克每千克 (mg/kg) 表示, 按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{AcV}{A_s m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A —— 试样溶液中 4-氨基偶氮苯目标离子的峰面积的数值;

c —— 标准溶液中 4-氨基偶氮苯相当的浓度的数值, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V —— 试样溶液最终定容体积的数值, 单位为毫升 (mL);

A_s —— 标准溶液中 4-氨基偶氮苯目标离子的峰面积的数值;

m —— 试样的质量数值, 单位为克 (g)。

计算结果保留到小数点后一位。

4.1.2.8 允许差

4-氨基偶氮苯含量两次平行测定结果之差的绝对值应不大于其算术平均值的 20%, 取其算术平均值作为测定结果。

4.1.2.9 测定低限

本标准的气相色谱-质谱法的测定低限均为 1.0 mg/kg。

4.1.2.10 回收率

采用标准加入法, 将 1.0 mL 的标准工作溶液加入到 0.1 g 经本方法测定确定不含有 4-氨基偶氮苯的染料产品中, 按 4.1 中气相色谱-质谱测定方法操作, 测得的各种 4-氨基偶氮苯回收率应为 80%~120% 之间。

4.1.2.11 精密度

在同一实验室, 由同一操作者使用相同设备, 按相同的测试方法, 并在短时间内对同一被测对象相

互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于其算术平均值的 20%。

4.2 高效液相色谱法

4.2.1 原理

染料样品在弱碱性介质中用连二亚硫酸钠还原裂解,通过控制裂解温度与裂解时间使 4-氨基偶氮苯的偶氮键不断裂;用无水乙醚萃取试样的 4-氨基偶氮苯,用高效液相色谱-紫外检测器法对萃取物进行测定,外标法定量。

4.2.2 测定方法

4.2.2.1 一般规定

除非另有规定,仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中的 4.3.3 修约值比较法进行。

4.2.2.2 仪器设备

4.2.2.2.1 液相色谱仪:输液泵——流量范围 0.1 mL/min~5.0 mL/min,在此范围内其流量稳定性为 ±1%;检测器——PDA 检测器或可变波长紫外分光检测器或具有同等性能的紫外分光检测器。

4.2.2.2.2 色谱柱:长为 150 mm、内径为 4.6 mm 的不锈钢柱,固定相为 C18,粒径 5 μm。

4.2.2.2.3 色谱工作站。

4.2.2.2.4 超声波发生器。

4.2.2.2.5 微量注射器或自动进样器。

4.2.2.2.6 提取器:由硬质玻璃制成,管状,具有磨口和瓶塞,50 mL。

4.2.2.2.7 微孔过滤膜(水相),孔径为 0.45 μm。

4.2.2.2.8 针式过滤器:孔径为 0.45 μm。

4.2.2.3 试剂和溶液

4.2.2.3.1 乙腈,色谱纯。

4.2.2.3.2 4-氨基偶氮苯标准品,含量(质量分数)≥98%。

4.2.2.3.3 氯化钠。

4.2.2.3.4 连二亚硫酸钠(保险粉)。

4.2.2.3.5 氢氧化钠溶液:20 g/L。

4.2.2.3.6 无水乙醚:同 4.1.2.2.7。

4.2.2.3.7 水:经微孔过滤膜(水相)过滤。

4.2.2.4 色谱分析条件

4.2.2.4.1 流动相:A 相为乙腈;B 相为水。流动相梯度程序见表 2。

表 2 流动相梯度程序

时间/min	0	3	30	35	40	50
A 相(体积分数)/%	10	10	90	90	10	10
B 相(体积分数)/%	90	90	10	10	90	90

4.2.2.4.2 检测波长:380 nm。

4.2.2.4.3 流量:1.0 mL/min。

4.2.2.4.4 柱温:40 ℃。

4.2.2.4.5 进样量:20 μL。

4.2.2.5 溶液配制

4.2.2.5.1 标样溶液配制

同 4.1.2.2.11 和 4.1.2.2.12。

4.2.2.5.2 试样溶液配制

准确称取 0.1 g 试样(液体样品取 1 mL)置于提取器中,精确至 0.1 mg,在提取器中加入 9 mL 氢氧化钠溶液,震荡使染料分散均匀,加入 7 g 氯化钠,充分浸润溶解,摇匀后加入 0.2 g 保险粉,充分震荡,溶解。于(40±2)℃水浴中保温 30 min,间歇摇动试管,使样品裂解。冷却至室温。准确加入无水乙醇 10.0 mL,盖紧瓶塞,用力震摇(手动震摇约 100 次)静置,待两相分层后,取上层清液,用针式过滤器过滤后进行 HPLC 分析。

4.2.2.6 测定

可根据仪器设备不同,选择最佳分析条件,流动相应摇匀后用超声波发生器进行脱气。待仪器运行稳定后,按 4.2.2.4 中的色谱分析条件对标准溶液和试样溶液测定。用保留时间定性,色谱峰面积外标法定量。本标准适用的 4-氨基偶氮苯检测范围为 5 mg/kg~1 000 mg/kg,若试样中的 4-氨基偶氮苯含量超出检测范围,可减少试液的取样量,调整稀释倍数,进行分析。待最后一个组分流完,进行结果处理。所得 4-氨基偶氮苯标样的液相色谱示意图参见图 B.2。

4.2.2.7 结果计算

4-氨基偶氮苯含量以质量分数 w_2 计,数值用毫克每千克(mg/kg)表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{AcV}{A_s m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A ——试样溶液中 4-氨基偶氮苯的峰面积的数值;

c ——标准溶液中 4-氨基偶氮苯的浓度的数值,单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——试样溶液最终定容体积的数值,单位为毫升(mL);

A_s ——标准溶液中 4-氨基偶氮苯的峰面积的数值;

m ——最终试样溶液代表的试样质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留到小数点后一位。

4.2.2.8 允许差

4-氨基偶氮苯含量两次平行测定结果之差的绝对值应不大于其算术平均值的 20%,取其算术平均值作为测定结果。

4.2.2.9 测定低限

本标准的高效液相色谱法的测定低限均为 1.0 mg/kg。

4.2.2.10 回收率

采用标准加入法,将 1.0 mL 的标准工作溶液加入到 0.1 g 经本方法测定确定不含有 4-氨基偶氮苯的染料产品中,按 4.2 中高效液相色谱测定方法操作,测得的各种 4-氨基偶氮苯回收率应为 85%~100%之间。

4.2.2.11 精密度

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行的测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于其算术平均值的 20%。

5 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 被测染料的名称;
- b) 本标准编号和检测方法;
- c) 测试结果;
- d) 在测试过程中的特殊情况;
- e) 与本方法的差异;
- f) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)
4-氨基偶氮苯的结构信息

4-氨基偶氮苯的结构信息见表 A.1。

表 A.1 4-氨基偶氮苯结构信息

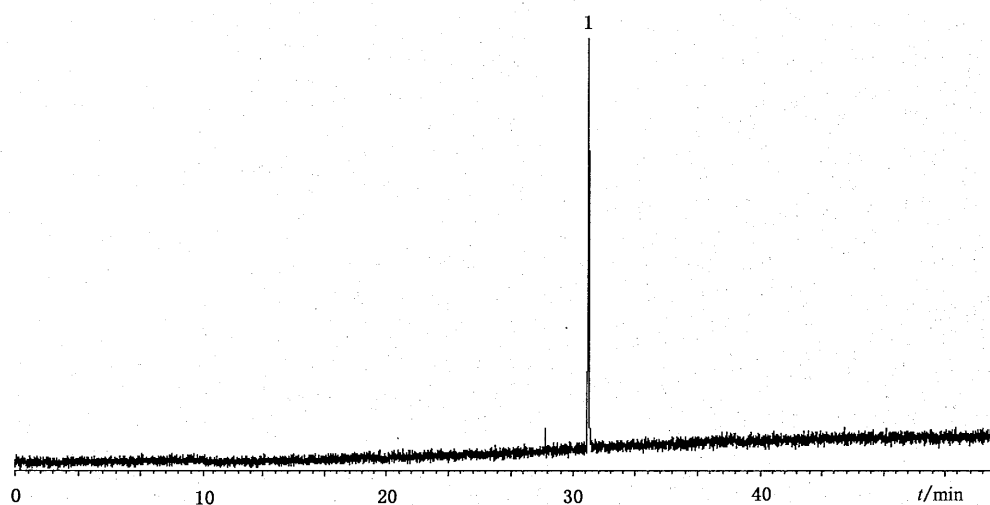
名称	化学文摘编号 CAS No.	分子式	定量离子/u	定性离子/u
4-氨基偶氮苯	60-09-3	$C_{12}H_{11}N_3$	92	120,197

附 录 B

(资料性附录)

4-氨基偶氮苯标准色谱示意图

B.1 4-氨基偶氮苯标样的气相色谱-质谱总离子流图参见图 B.1。

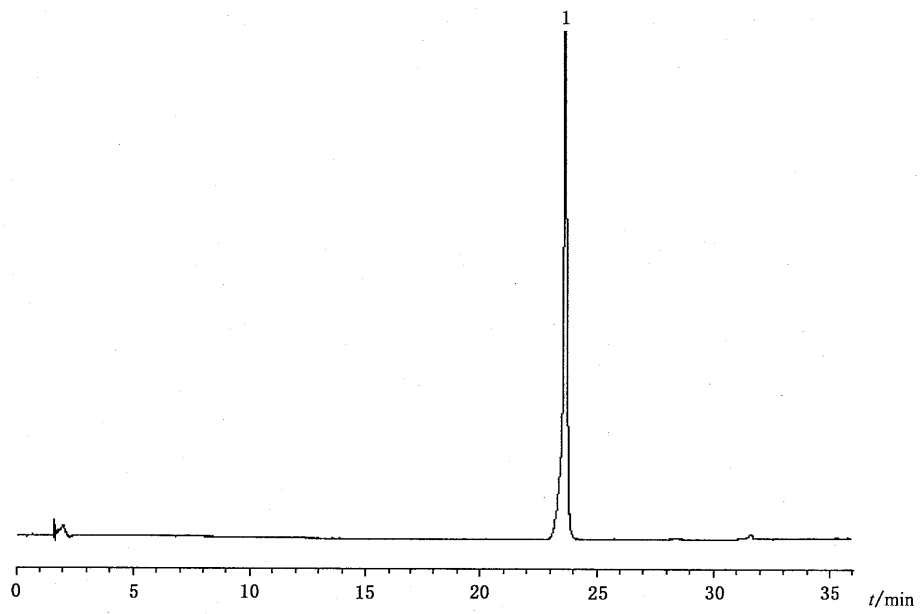


说明:

1——4-氨基偶氮苯。

图 B.1 4-氨基偶氮苯标样的气相色谱-质谱总离子流图

B.2 4-氨基偶氮苯标样的液相色谱示意图参见图 B.2。



说明:

1——4-氨基偶氮苯。

图 B.2 4-氨基偶氮苯标样的液相色谱示意图

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
染料产品中 4-氨基偶氮苯的限量及测定
GB/T 24101—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

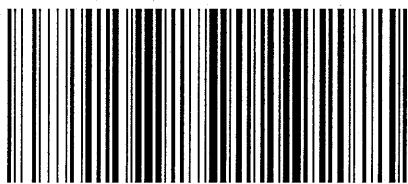
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
2018 年 12 月第一版 2018 年 12 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-62235 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 24101-2018